

## ФОРМУВАННЯ АМОРФІЗОВАНИХ ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ В УМОВАХ ГАЗОТЕРМІЧНОГО НАПИЛЕННЯ

У статті розглянуті питання формування аморфізованих покриттів в умовах газотермічного напилення. Позначено дві групи чинників, що впливають на утворення аморфної структури в детонаційних покриттях з металевих сплавів. На основі теоретичного аналізу сформульовані технологічні чинники, що визначають можливість отримання аморфізованих покриттів при детонаційному напиленні.

*Ключові слова:* аморфізоване детонаційне покриття, газотермічне напилення, металевий сплав

В статье рассмотрены вопросы формирования аморфизованных покрытий в условиях газотермического напыления. На основе теоретического анализа сформулированы технологические факторы, определяющие возможность получения аморфизованных покрытий при детонационном напылении. Обозначены две группы факторов, влияющие на образование аморфной структуры в детонационных покрытиях из металлических сплавов.

*Ключевые слова:* аморфизованное детонационное покрытие, газотермическое напыление, металлический сплав

In the article the issues of forming amorphous coatings in the conditions of gas thermal spraying of coating are considered. On the basis of theoretical analysis the technological factors, determining possibility of obtaining the amorphous coatings at detonation spraying, are formulated. Two groups of factors, influencing on formation of amorphous structure in detonation sprayed coatings from metallic alloys, are marked.

*Keywords:* amorphous detonation coating, gas thermal spraying, metallic alloy

Як відомо, аморфні матеріали можна отримати електролітично, з розплаву або газової фази при умові обмеження зародкоутворення кристалізації, при цьому більш висока вільна енергія розчину, розплаву або газової фази частково зберігається при твердінні.

Речовини з аморфною та кристалічною структурою характеризуються наявністю областей з ближнім порядком. Можна припустити, що ближній порядок існує в безпосередньому оточенні будь-якого атома, хоча б в ослабленій формі, а зі збільшенням відстані зростає різноманіття структурних конфігурацій, що приводить до зміни взаємної орієнтації структурних елементів.

Дослідження некристалічних матеріалів [1] показують, що будь-яка речовина може існувати в некристалічному стані в тій або іншій формі.

Особливістю газотермічного напилення (ГТН) при отриманні аморфної структури є розплавлення аморфізуючого сплаву в об'ємі високотемпературного газового струменя з подальшою спрямованістю потоку розплавлених частинок на деталь. Це стосується всіх методів ГТН незалежно від способу створення високотемпературного газового струменя, особливостей і швидкостей витоку струменя; типів матеріалів, що використовують для напилення.

Газотермічне напилення залежить від багатьох чинників, але цей складний процес умовно можна поділити на такі етапи:

– нагрівання і розплавлення матеріалу, що напилюють;

– прискорення крапель розплаву;

– деформацію та твердіння розплавлених часток на поверхні.

Цікавим є те, що напилюванні частинки, як правило, мають сферичну форму. Така форма створюється за рахунок того, що час утворення сферичної форми розплавлених частинок при газотермічному напиленні на 2...4 порядки менше часу їх польоту до основи [1]. Саме тому для вивчення явищ, які відбуваються при взаємодії розплавленої частинки та основи можна застосувати теорію гідродинаміки удару рідких сферичних частинок об тверду поверхню [2, 3]. В перший момент зіткнення розплавленої частинки з поверхнею основи в місці контакту частинка пружно деформується та через  $10^{-10}$ ... $10^{-9}$  с в місці контакту утворюється тонкий плоский шар розплаву частинки. В процесі деформації частинка розтікається, а висота частинки зменшується.

Дослідження по напиленню аморфних покриттів із сплавів на основі Fe газополум'яним методом із застосуванням ацетилену у якості горючого газу дозволили отримати повністю аморфні покриття товщиною 0,15...0,3 мм. При цьому використовували порошки Fe-Ni-Si-B, Fe-Cr-Ni-P-B, Fe-Ni-P-B та ін. [4]. Показано можливість отримання аморфно-кристалічних покриттів з низки сплавів при газополум'яному

напиленні без додаткового охолодження із застосуванням горючого газу пропан-бутана [3].

Ефективною технологією формування покриттів з аморфною структурою є напилення, засноване на використанні імпульсного плазмового потоку (імпульсно-плазмового). Плазмовий потік утворюється при розряді емнісного накопичувача енергії в системі направлених електродів [5]. Нанесення даним методом з порошків Fe-B, Fe-Ni-P, Ni-Nb, Ni-Ti, Ni-P, Ni-Fe-Cr-B-Si, Co-Fe-B-Si та ін. дозволили отримати аморфізовані покриття товщиною до 2...3 мм [6]. Важливим є те, що високі швидкості частинок напилюваного матеріалу, а саме 1000 м/с і вище, забезпечують максимальні ступені деформації на основі, що забезпечує отримання аморфізованих покриттів з високими значеннями швидкості охолодження  $V^{\text{охол}} \geq 10^7$  К/с (наприклад, Fe<sub>2</sub>B та інші) [5].

Можливість отримання аморфізованих покриттів товщиною до 1,0 мм і більше теоретично обґрунтована і експериментально доведена при плазмово-дуговому напиленні порошків різних сплавів на основі заліза (Fe-B, Fe-Ni-B, Fe-B-C-Si, Fe-Si-C, Fe-B-C, Fe-Ti-B-C, та інші) [7]. В якості плазмоутворюючого газу використовували аргон або його суміш з азотом. Покриття наносили у відкритій атмосфері з використанням примусового охолодження основи та без нього. В результаті експериментальних досліджень встановлена корозійна стійкість та висока зносостійкість отриманих покриттів [5].

За даними авторів [8] можливе отримання аморфних покриттів товщиною до 2 мм та більше із сплавів Fe-Cr-P-C, Fe-P-C, Fe-B-C при детонаційному напиленні ацетилен-кисневою сумішшю без додаткового охолодження. Досліджені відмінності в концентрації елементів на поверхні та структурі цих покриттів в порівнянні з аморфними стрічками аналогічного складу в широкому інтервалі температур [8].

В наведених вище та інших роботах у більшості випадків для газотермічного напилення застосовували порошки, отримані помолом аморфних стрічок, що, зважаючи на високу вартість початкових стрічок, є малоефективним з погляду економічної доцільності. Крім того, існують практичні складності диспергування цих стрічок. До того ж, в роботах недостатньо порівняльних даних по використанню різних напилюваних матеріалів та робочих газів для отримання аморфізованих покриттів, не наведено раціональних технологічних параметрів, які забезпечують формування та збереження

аморфної структури напилених шарів в процесі напилення та експлуатації.

Детонаційне напилення формує шар та поступове зростання його товщини. Як правило, товщина шару, що наноситься за один цикл, не перевищує 20 мкм, частота нанесення шарів до 10 Гц, що забезпечує твердіння шару до нанесення наступного, оскільки при цих частотах час твердіння часток менше на декілька порядків. Кожен шар при детонаційному напиленні твердіє окремо. Це означає, що кожний попередньо нанесений шар не піддається додатковому термічному впливу від наступного напилюваного матеріалу. Високі швидкості охолодження дозволяють збільшити масу швидкозагартованого сплаву послідовною добавкою малих порцій розплаву.

Обов'язковою умовою при гартуванні з рідкого стану є розплавлення сплаву перед його зіткненням з основою або попереднім шаром. При детонаційному напиленні, яке має етапи: нагрів напилюваного матеріалу, перенесення розплавлених часток та їх зіткнення з основою можна представити у вигляді:  $T_0 \geq T_m$  де  $T_0$  – температура частинки в початковий момент охолодження після зіткнення з основою;  $T_m$  – температура плавлення напилюваного матеріалу.

Для теоретичної оцінки об'ємного змісту аморфної фази матеріалу покриття можна розглянути відносно розташування кривих охолодження на температурочасовому полі напилених частинок та термодинамічній діаграмі конкретного сплаву «температура–час–перетворення» (TTT-діаграма) (рис. 1).

Якщо крива охолодження огинає вітку TTT-діаграми, що відповідає нехтовно малій кристалічній фазі, рівній  $10^{-6}$  с, то напилені частинки мають повністю аморфну структуру. При зрушенні кривих охолодження вправо частинки мають аморфно-кристалічну або повністю кристалічну структуру. Ступінь аморфізації покриття визначають графічно: крива охолодження є дотичною до C-образної кривої, що відповідає певному значенню об'ємного змісту кристалічної фази –  $z$ . Час, необхідний для утворення малої частки кристалів  $Z$  з врахуванням кінетики аморфізації як зародження, так і зростання кристалічних фаз при постійності частоти зародження  $I$  та лінійній швидкості росту кристалів  $U$ , визначимо із співвідношень [9]

$$\tau_z = \left( \frac{3ZU^{-3}}{\pi I} \right)^{0,25} \quad (1)$$

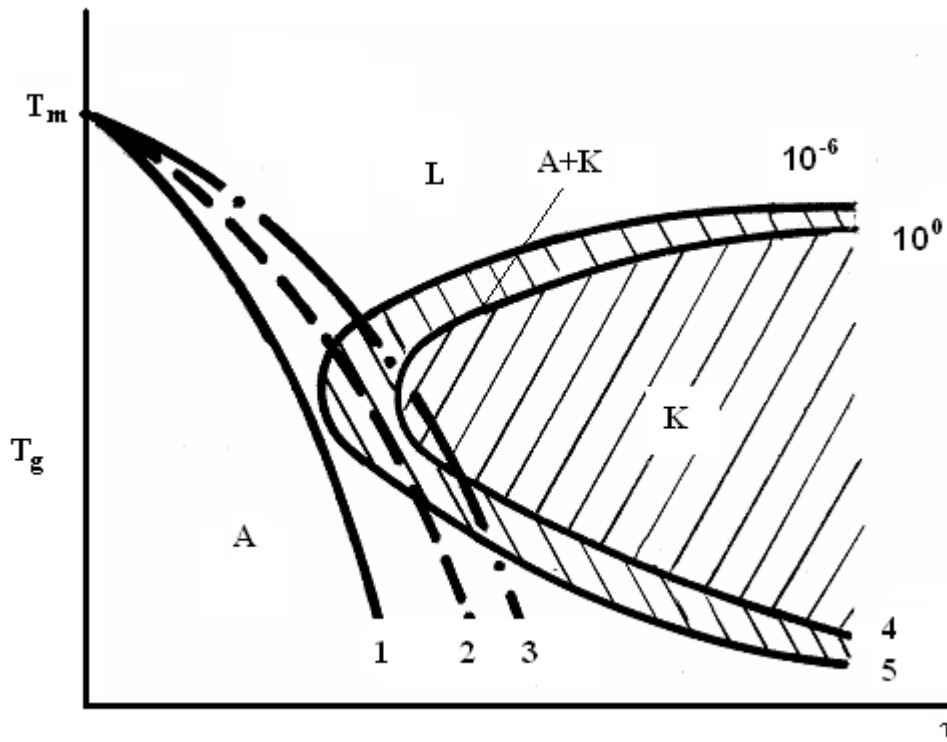


Рис. 1. Схема процесу твердіння напилених частинок: 1, 2, 3 – криві охолодження; 4, 5 – криві TTT-діаграм; L – розплав; A – аморфний стан; K – кристалічний стан;  $T_g$  – температура скловання

Припускаючи, що вільна енергія створення критичного зародка (при  $\frac{\Delta T}{T_m} = 0,2$ ) рівна  $50 kT$ , а різниця вільних енергій рідкої і твердої фаз при швидких охолодженнях  $\Delta G = \Delta H_m \Delta T$  та використовуючи рівняння для параметрів  $I$  і  $U$ , рівняння (1) буде мати вигляд [10]:

$$\tau_z = \frac{9,3\eta(T)}{kT} \times \left\{ \frac{Zd_a^9 \exp\left(-\frac{1,07}{\Delta T_1^2 T_1^3}\right)}{f^3 N_V \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \Delta T_1}{RT}\right)\right]^3} \right\}^{0,25}, \quad (2)$$

де  $\eta(T)$  – в'язкість розплаву;

$d_a$  – середній атомний діаметр;

$N_V$  – число атомів в одиничній комірі;

$f$  – відносна кількість комірок на поверхні розділу «розплав-кристал», в яких може відбуватися перенесення атомів (для гладких поверхонь  $f = 0,2\Delta T_1$ );

$T_m$  – температура ліквідусу;

$\Delta H_m$  – молярна теплота плавлення сплаву.

$$\text{При цьому } T_1 = \frac{T}{T_m}, \quad \Delta T_1 = \frac{(T_m - T)}{T_m}.$$

За рівнянням (2) розраховують криві «час-температура-перетворення», а за координатами точки мінімальної стійкості переохолодженого розплаву визначають величину критичної швидкості охолодження:

$$V_{кр} = \frac{T_m - T_1}{\tau_1} \quad (3)$$

де  $T_1$  та  $\tau_1$  – температура та час, що відповідають виступу C-образних кривих.

При детонаційному напиленні цю умову можна представити у вигляді:

$$T_0 = T_{п} + \Delta T_{нагр} - \Delta T_{охол} + \Delta T_{уд} \geq T_m, \quad (4)$$

де  $T_0$  – температура частинок в початковий момент охолодження на основі;

$T_{п}$  – початкова температура матеріалу перед напиленням;

$\Delta T_{нагр}$  – нагрів частинки після взаємодії з продуктами згорання;

$\Delta T_{охол}$  – охолодження частинки при її русі за зрізом ствола;

$\Delta T_{уд}$  – нагрів частинки при її зіткненні з основою;

$T_m$  – температура плавлення напилюваного матеріалу.

Теплові процеси при взаємодії напилюваного матеріалу з основою є визначальними у формуванні заданого фазового складу покриття. Вирішивши завдання охолодження тонкої плівки на напівнескінченній підкладці, можна отримати значення швидкостей охолодження для окремої частинки, що зіткнулась з основою, проте покриття формують нарощуванням швидкозагартованих частинок, та при поступовому збільшенні товщини покриття частинки охолоджуються через напилений шар. Тому значення швидкостей охолодження змінюватимуться залежно від товщини покриття. В процесі нарощування товщини покриття зміни умов охолодження можна апроксимувати ефективний коефіцієнт теплопередачі  $\alpha_{\text{еф}}$ , який враховує термічний опір покриття та меж між частинкою, що твердіє та покриттям, самим покриттям й основою [11]. Розглядаючи перенесення теплового потоку через покриття, як задачу теплопередачі через однорідну стінку при допущенні одновимірності теплового потоку, отримаємо:

$$\alpha_{\text{еф}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{\text{п}}}{\lambda_{\text{п}}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (5)$$

де  $\alpha_1$  – коефіцієнт тепловіддачі на межі розділу покриття-основа;

$\alpha_2$  – коефіцієнт тепловіддачі на межі розділу частинка-покриття;

$\delta_{\text{п}}$  – товщина покриття;

$\lambda_{\text{п}}$  – теплопровідність покриття.

Закон зміни температури твердіючої частинки може бути представлений на основі рішення рівняння теплопровідності Фур'є [12]:

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\theta_0 2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \times \cos\left(\mu_n \frac{x}{\delta}\right) \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a\tau}{\delta^2}\right), \quad (6)$$

де  $\theta = T_{\text{ч}} - T_{\text{п}}$ ,  $\theta_0 = T_0 - T_{\text{п}}$ ;

$\alpha$  – температуропровідність частинки;

$x$  – товщина шару частинки в напрямі від підкладки до вільної поверхні;

$T_{\text{п}}$  – температура підкладки;

$t$  – час;

$T_{\text{ч}}$  – температура частинки;

$T_0$  – температура частинки в початковий момент охолодження.

У випадку формування детонаційного покриття критерій Біо ( $Bi$ ) визначають виразом:

$$Bi = \alpha_{\text{еф}} \frac{\delta}{\lambda}, \quad (7)$$

де  $\lambda$  – теплопровідність частинки.

Диференціювання рівняння (6) за часом дає наступний вираз для швидкості охолодження:

$$V_{\text{охол.}} = \frac{a}{\delta^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\theta_0 \mu_n^2 \sin \mu_n}{\mu_n + \sin \mu_n \cos \mu_n} \times \cos\left(\mu_n \frac{x}{\delta}\right) \exp\left(-\mu_n^2 \frac{a\tau}{\delta^2}\right). \quad (8)$$

Дані фізико-математичного моделювання дозволяють виділити дві групи чинників, що впливають на утворення аморфної структури в детонаційних покриттях з металевих сплавів. До першої групи відносять: товщину напилених частинок, температуру основи та ступінь досконалості контакту між напиленою частинкою та основою, які більше впливають на утворення аморфної фази. До другої – початкову температуру розплавлених частинок, теплофізичні властивості матеріалу основи, товщину покриття.

Для розробки практичної технології нанесення аморфізованих детонаційних покриттів вищезазначені загальні чинники необхідно доповнити результатами теоретичного аналізу аморфізації покриттів з урахуванням технологічних особливостей детонаційного напилення:

- розгляду високотемпературного газового потоку як результату детонаційного розкладання компонентів горючої суміші;

- циклічності процесу;

- відносних швидкостей в двофазному потоці, високій хімічній активності продуктів детонації;

- високій вірогідності взаємодії частинок в рідкому стані при формуванні одиничного шару;

- підвищення температури частинки при зіткненні з основою і таке ін.

Відомо багато робіт про взаємодію частинок з основою і описом сталого об'єму деформованої частинки, проте вони засновані на припущенні, що взаємодія проходить з гладкою поверхнею. Насправді, взаємодія частинок проходить з шорсткою поверхнею, будь то після абразивної обробки з початковою висотою мік-

рошорсткості  $K_n$  або після твердіння раніше напиленних частинок із сталою висотою мікрошорсткості  $K_c$ . Причому обумовлюють, що в умовах стабільного осадження частинок вузької фракції стала висота мікрошорсткості  $K_c$  буде постійною. Висоту мікрошорсткості  $K_c$  оцінюють так [13]:

$$K_c = \frac{100 v_{\text{ч}}}{U_n} \quad (9)$$

де  $v_{\text{ч}}$  – кінематична в'язкість рідкого матеріалу частинки.

Об'єм деформованої частинки можна оцінити як суму об'ємів, що заповнюють попередню мікрошорсткість та твірну власну мікрошорсткість.

З достатнім ступенем точності об'єм застиглої частинки можна описати сумою об'ємів двох конусів з висотою  $K_c$ . У результаті ефективну площу тепловідводу, як площу бічної поверхні нижнього конуса можна оцінити за формулою:

$$S_{\text{эф}} = \frac{1}{2K_c} \left( 3V_d \frac{3V_d}{\pi + 2K_c^3} \right)^{0,5} \quad (10)$$

Якщо ввести параметр аморфізації  $f(K_a)$ , як відношення висоти охолоджуваної частинки до ефективної площі тепловідводу залежно від швидкості підльоту напилюваних частинок ( $U_{\text{ч}}$ ), то перша похідна за швидкістю залежно від швидкості підльоту частинок до основи дасть екстремум  $f(K_a)$ . Швидкість буде оптимальною з погляду аморфізації напилюваного матеріалу:

$$\frac{df(K_a)}{dU_{\text{ч}}} = 0. \quad (11)$$

Отримана з (11) величина  $U_{\text{ч}}$  дасть оптимальні технологічні параметри детонаційного напилення за наступною залежністю [14]:

$$\frac{U_{\text{ч}}}{C_{\text{нд}}} = \left( - \frac{8L_3}{3 \frac{C^{0,5}}{K_1 K_2} \rho_{\text{ч}} d_{\text{ч}}} \right)^{0,5} \quad (12)$$

де  $L_3$  – глибина завантаження напилюваного матеріалу в ствол детонаційної установки;

$C_{\text{нд}}$  – швидкість звуку в продуктах детонації;

$K_1$  – коефіцієнт аеродинамічного опору напилюваних частинок;

$K_2$  – коефіцієнт втрат динамічного тиску з-за тертя продуктів згорання об стінки ствола і опору частинок;

$d_{\text{ч}}$  – діаметр частинки;

$\rho_0$  – щільність вибухової суміші в початковому стані.

Таким чином, на основі теоретичного аналізу можна сформулювати технологічні чинники, що визначають можливість отримання аморфізованих покриттів при детонаційному напиленні:

1. З погляду повного розплавлення частинок – тепловий ефект хімічної реакції, довжина ствола та його діаметр, розмір частинок порошку.

2. З погляду зменшення вірогідності взаємного термічного впливу – діаметр ствола, кількість і спосіб введення напилюваного матеріалу на одиничний цикл детонаційного напилення.

3. З погляду ефективності тепловідводу (швидкості охолодження напилюваних частинок) – діаметр частинок, динамічний тиск продуктів детонації, глибина завантаження порошку у ствол.

4. З погляду хімічного, взаємодії з продуктами детонації – глибина завантаження порошку, тепловий ефект хімічної реакції, хімічний склад продуктів детонації, хімічна активність напилюваного матеріалу.

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Нечипоренко, О. С. Формирование частиц при распылении [Текст] / О. С. Нечипоренко, Ю. И. Найда // Порошковая металлургия. – 1968. – № 10. – С. 1-4.
2. Кудинов, В. В. Плазменные покрытия [Текст] / В. В. Кудинов. – М.: Наука, 1977. – 184 с.
3. Кудинов, В. В. Нанесение покрытий плазмой [Текст] / В. В. Кудинов, Л. Ю. Пекшев, В. Е. Белашенко. – М.: Наука, 1990. – 407 с.
4. Miura, H. Production of amorphous iron-nickel based alloys by flame-spray quenching and coatings on metal substrates [Text] / H. Miura, S. Isa, K. Omuro // Trans. of the Japan Inst. for Met. – 1984. – 25, № 4. – P. 291-294.
5. Борисов, Ю. С. Формирование структуры покрытий из эвтектических сплавов при газотермическом напылении [Текст] / Ю. С. Борисов, В. Н. Коржик, Ю. А. Куницкий // Тр. III Всесоюзной конф. «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». – Т. 1.

- Д.: Днепропетр. металлургический ин-т. – 1986. – С. 34-36.
6. Лукина, Г. Н. Структура и свойства импульсно-плазменных покрытий из порошков металлических материалов Fe-Mo-Cr-B [Текст] / Г. Н. Лукина, М. В. Большаков // Автоматическая сварка. – 1997. – № 3. – С. 14-18.
  7. Борисов, Ю. С. Образование аморфных структур в металлических сплавах при газотермическом напылении [Текст] / Ю. С. Борисов, В. Н. Коржик. – К., 1986. – 64 с. (Препринт АН УССР. Ин-т проблем материаловедения; № 10).
  8. Шмырева, Т. П. Особенности образования аморфной структуры в металлических сплавах при детонационно-газовой обработке [Текст] / Т. П. Шмырева, В. М. Матухнов, А. С. Аронин // Вопросы формирования метастабильной структуры сплавов. Неровновесная кристаллизация. – Д.: ДНУ, 1987. – С. 109-114.
  9. Скаков, Ю. А. Затверждение в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стекол [Текст] / Ю. А. Скаков, В. С. Крапошин // Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка металлов. – 1980. – № 13. – С. 3-78.
  10. Быстрозакаленные металлы [Текст] / под ред. А. Ф. Прокошина. – М.: Металлургия, 1983. – 472 с.
  11. Мирошниченко, И. С. Закалка из жидкого состояния [Текст] / И. С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
  12. Ильин, А. И. Стеклообразные структуры подвергнутые действию высокоэнергетических пучков [Текст] / А. И. Ильин, В. С. Крапошин // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 6. – С. 5-16.
  13. Шлихтинг, Г. П. Теория пограничного слоя [Текст] / Г. П. Шлихтинг. – М.: Наука, 1969. – 742 с.
  14. Астахов, Е. А. Детонационное напыление аморфных и микрокристаллических покрытий [Текст] / Е. А. Астахов, В. Н. Коржик, А. В. Чернышев. – Брошюра общества «Знание». УССР, 1990. – 20 с.

Надійшла до редколегії 03.06.2010.

Прийнята до друку 16.06.2010.